

**ELECTROLESS COPPER PLATING BATH**

**Patent number:** JP60245783  
**Publication date:** 1985-12-05  
**Inventor:** UIRIAMU JIYOSUFU AMERIO; PIITAA JIERAADO  
BAATOROTSUTA; BUOYA MARUKOBITSUCHI;  
RARUFU ERIOTSUTO PAASONZU  
**Applicant:** IBM  
**Classification:**  
- **international:** C23C18/40; C23C18/31; (IPC1-7): C23C18/40  
- **european:** C23C18/40  
**Application number:** JP19850003409 19850114  
**Priority number(s):** US19840611278 19840517

**Also published as:**

EP0164580 (A2)

EP0164580 (A3)

EP0164580 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP60245783

Abstract of corresponding document: **EP0164580**

The electroless copper plating bath having improved stability contains a cationic polymer from acrylamide and/or methacrylamide. The plating bath also contains essentially a cupric ion source, a reducing agent for the cupric ion source, and a complexing agent for the cupric ion. A substrate to be plated is contacted with the plating bath maintained preferably at a temperature in the range between about 70 DEG C and about 80 DEG C.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A)

昭60-245783

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月5日

C 23 C 18/40

7011-4K

審査請求 有 発明の数 1 (全 5 頁)

⑮ 発明の名称 無電解銅めつき浴

⑯ 特 願 昭60-3409

⑰ 出 願 昭60(1985)1月14日

優先権主張 ⑱ 1984年5月17日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 611278

㉑ 発 明 者 ウィリアム・ジョセフ・アメリオ アメリカ合衆国ニューヨーク州ビンガムトン、デヨ・ヒル・ロード161番地

㉒ 発 明 者 ピーター・ジェラー アメリカ合衆国ニューヨーク州エンディコット、アダムス・アベニュー305番地

㉓ 出 願 人 インターナショナル ビジネス マシーンズ コーポレーション アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク(番地なし)

㉔ 復代理人 弁理士 篠田 文雄

最終頁に続く

## 明 細 書

1. 発明の名称 無電解銅めつき浴

2. 特許請求の範囲

硫酸銅として計算された3～15グラム/リットルの量の銅(II)イオン源と、

0.7～7グラム/リットルの量の銅(II)イオン還元剤と、

20～50グラム/リットルの量の銅(II)イオン錯化剤と、

1PPB～1000PPBの、アクリルアミド、メタクリルアミドの1方あるいは両方を含むカチオン重合体と、

を含む安定性を有する無電解銅めつき浴。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は無電解銅めつき浴に関する。更に詳細に説明すれば本発明は、安定性があり、更にめつき速度が速く高品質の銅表面を形成し、外に付着

した銅の小瘤をかなり減少できる、すぐれた無電解銅めつき浴に関する。

〔従来技術〕

基板の無電解銅めつきは従来からよく知られている。例えば、無電解すなわち自触媒作用銅めつき浴は、一般に銅(II)イオン源、銅(II)イオン還元剤、キレート剤または錯化剤、およびpHアジャスタを含む。更に、若し、めつきしようとする表面が所望の金属の析出により既に触媒の働きをしないならば、めつき浴と接触させる前に、適切な触媒を該表面に沈積させる。更に広く行なわれている基板を触媒作用化する手順の中には、金属パラジウム粒子の層を形成するのに、塩化第一銅の増感溶液および塩化パラジウムの活性剤を使用するものがある。

無電解銅めつきに関する技術は不断に改善されつつあるけれども、更に改善の余地が残っている。特定の問題が特に明白になるのは、印刷回路(例えば、高密度回路および、スルーホールやめくら

穴のような多数の穴を含む印刷回路基板)に用いられるような極めて高い品質の粒子を作る場合である。

無電解銅めつきの歩どまりが低いのは、主に、表面に銅が付着することにより小瘤が形成されることに起因する。基板上に不要な小瘤が作られると、基板上の回路間の接触により短絡が生じることがある。更に、保護被覆、はんだ付け、およびピン挿入のようなプロセスも、表面に存在する小瘤によつて悪影響を受ける。

小瘤が形成される問題は、活性の度合の低い浴を設け、浴およびめつきの状態を慎重に選択することにより回避できるけれども、すぐれた安定性を示し、同時にめつき速度を増大できる浴を設けることが有利であり望ましい。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、

第1に、すぐれた安定性を有する無電解めつき浴を提供し、

第2に、めつき速度を増加できるめつき浴を提供し、

第3に、すぐれた延性を有する高品質の沈積された銅を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明の、すぐれた安定性を有する無電解銅めつき浴は、

1 P P B ~ 1 0 0 0 P P B ( P P B は 1 0 億分の 1 部 ) の、アクリルアミドまたはメタクリルアミドあるいは両者からのカチオン重合体と、

硫酸銅(II)として計算された約 3 ~ 約 5 グラム ( 1 リットル当り ) の量の、銅(II)イオン源と、

0.7 ~ 7 グラム ( 1 リットル当り ) の量の、銅(II)イオン源の還元剤と、

20 ~ 約 50 グラム ( 1 リットル当り ) の量の銅(II)イオンの錯化剤と

によつて組成される。

(作用)

約 1 P P B ~ 約 1 0 0 0 P P B の、アクリルアミドまたはメタクリルアミドあるいは両者からのカチオン重合体と、硫酸銅(II)として計算された約 3 ~ 約 5 グラム ( 1 リットル当り ) の量の、銅(II)イオン源と、約 0.7 ~ 約 7 グラム ( 1 リットル当り ) の量の、銅(II)イオン源の還元剤と、約 20 ~ 約 50 グラム ( 1 リットル当り ) の量の、銅(II)イオンの錯化剤とによつて組成された無電解銅めつき浴は、安定性にすぐれ、めつき速度が速く、外に付着する銅の小瘤をかなり減少して高品質の銅表面を形成する。

(実施例)

本発明による無電解銅めつき浴のすぐれた安定性およびめつき速度の増加は、約 1 P P B ~ 約 1 0 0 0 P P B、できれば約 1 P P B ~ 約 5 0 0 P P B の、アクリルアミドまたはメタクリルアミドあるいは両者からのカチオン重合体の使用により

実現できることが分つた。

濃縮されたカチオン重合体は、 $Cu^{+}$ の酸化を促進し、それによつて  $Cu_2O$  の大量の沈澱を抑制し浴の安定性を高めるとともに小瘤の形成を減少させる。更に、本発明により、カチオン重合体は、銅(II)イオンの錯化剤またはキレート剤として作用するものと考えられている。その上、めつき浴中のカチオン重合体の存在は、金属イオンとコーティングされる表面との間をブリッジする配位子として作用し、それによつて電気化学反応の速度を増加するので、めつき速度が増加する。

本発明で使用された良好なカチオン重合体は、レテン (Reten) という商品名で入手できる。

アクリルアミドまたはメタクリルアミドあるいは両者からの重合体は、少なくとも 2 つの活性部分、すなわち有効なカチオン部分 (moiety) を含んでいるに違いないという点で、多機能カチオン物質である。該重合体は少なくとも水との混和性があるが、できれば、水に溶解可能であるか、または少なくとも本発明で使用された水組成物に溶

解可能であることが望ましい。良好なカチオン部分は、第四級ホスホニウムおよび第四級アンモニウム基である。少なくとも2つのカチオン部分を含む重合体は市販されているので、本明細書ではその詳細については説明を省略する。市販の多機能カチオン重合体の例として、レテン210、レテン220、およびレテン300がある。これらは、ハーキュリーズ社(Hercules Incorporated) — デラウェア州ウィルミントン市 — から市販されている。これらの重合体についての説明は、同社の広告VC-482Aの“水溶性重合体”(“Water-Soluble Polymers”)に記載されている。

レテン210は散剤で、アクリルアミドとβ-メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムの硫酸メチルとの共重合体であり、600~1200 cpsの1%溶液のブルックフィールド粘度を有する。

レテン220も散剤で、アクリルアミドとβ-メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムの硫酸メチルとの共重合体であり、800~12

00 cpsの1%溶液のブルックフィールド粘度を有する。

レテン300は液体で、β-メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムの硫酸メチルのホモポリマーであり、300~700 cpsの1%溶液のブルックフィールド粘度を有する。

レテン重合体の分子量は一般に比較的高く、約50000~約100000、またはそれ以上の範囲にわたって変化する。これらの高い分子量の重合体は固体生成物で、それらの主要な基幹化学構造はポリアクリルアミドである。カチオンレテン(正電荷)は、種々のテトラアルキルアンモニウム化合物をポリアクリルアミドに付着させることにより得られる。これらの4基のアンモニウム基は、重合体の正電荷数を供給する。アクリルアミドおよび(または)メタクリルアミドからのカチオン重合体は本発明に従って付加される良好な無電解銅めつき浴、ならびにその使用方法是米国特許第3844799号、同第4152467号に開示されている。

このような無電解銅めつき浴は一般に、水溶性の組成物で、銅(II)イオン源、還元剤、銅(II)イオンの錯化剤、およびpHアジャスタを含む。また、メッキ浴にはシアン化物イオン源およびアニオン界面活性剤も含む。一般に使用される銅(II)イオン源は、使用される錯化剤の硫酸銅(II)または第2銅塩である。

銅(II)イオン源は一般に、1リットル当り約3グラム~約15グラムの量で使用されるが、できれば硫酸銅(II)として計算された、1リットル当り約8グラム~約12グラムの量で使用されるのが望ましい。

最も一般に使用される還元剤はホルムアルデヒドで、本発明の良好な実施例では、1リットル当り約0.7グラム~約7グラムの量で使用されるが、できれば1リットル当り約0.7グラム~約2.2グラムの量を使用するのが最も望ましい。

他の還元剤の例には、パラホルムアルデヒド、トリオキササン、ジメチルヒダントイン、およびグリオキサールのようなホルムアルデヒド誘導体ま

たは前駆物質; アルカリ金属およびアルカリ硼化水素(ナトリウムおよびカリウム硼化水素)のような硼化水素ならびにナトリウムトリメトキシ硼化水素のような置換硼化水素; アミンボラン(イソプロピルアミンボランおよびモルホリンボラン)のようなボランがある。

適切な錯化剤の例として、ロツシエル塩、エチレンジアミン四酢酸と、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム(単ナトリウム、2ナトリウム、3ナトリウムおよび4ナトリウム)と、ニトリロ3酢酸およびそのアルカリ塩と、グルコン酸と、グルコン酸塩と、トリエタノールアミンと、グルコノ(γ)ラクトンと、N-ヒドロキシエチルまたはエチレンジアミントリアセテートのような変性エチレンジアミンアセテートとがある。更に、いくつかの他の適切な銅(II)錯化剤が、米国特許第2996408号、同第3075856号、同第3075855号、同第2938805号に示唆されている。

錯化剤の量は、一般に1リットル当り約20グ

ラム〜約50グラム、すなわち3〜4倍のモル過剰の溶液に存在する銅(II)イオンの量に応じて決まる。

また、めつき浴は、被覆される表面の湿潤を補助するアニオン界面活性剤を含むことが望ましい。条件に合つたアニオン界面活性剤の例として“ガファク(Gafac) RE-610”の商品名で市販されている有機燐酸エステルがある。一般に、アニオン界面活性剤は、1リットル当り約0.02グラム〜0.3グラムの範囲の量が存在する。

更に、浴のpHは一般に、例えば、所望のpHを得るのに必要な量の、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムのような塩基性化合物の付加により調整される。本発明に従つて使用される無電解めつき浴の良好なpHは、11.6と11.8の間である。

また、できれば、めつき浴は、シアン化物イオン、特に1リットル当り約10〜約25ミリグラムのシアン化物イオンを含み、0.0002〜0.0004モルの範囲内の浴中シアン化物イオン濃度

にすることが望ましい。本発明によつて使用できるシアン化物の例として、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびシアン化アンモニウムがある。更に、めつき浴には、従来からよく知られているような他の少量の添加剤を含むことがある。

本発明の良好なめつき浴は、1.060〜1.080の範囲内の特定の比重を有する。更に、浴の温度は、70℃と80℃の間に維持するのが望ましく、最も望ましいのは70℃と75℃の間である。良好なシアン化物イオン濃度に関連した良好なめつき温度に関する説明は米国特許第3844799号に記載されている。

更に、米国特許第4152467号で説明しているように、浴のO<sub>2</sub>は2PPMと4PPMの間に、できれば約2.5PPM〜約3.5PPMの間に維持することが望ましい。O<sub>2</sub>の含有量は、酸素および不活性気体を浴に注入することにより調整される。

浴に対する気体注入速度は一般に、1000ガロン当り毎分約1〜約20標準立方フィートであ

るが、約5〜10標準立方フィートが望ましい。

本発明に従つて行なわれる良好なめつき速度は1時間当り約0.2〜約0.3ミルの銅めつきの厚さである。

本発明の無電解めつき浴を、制約されない下記の例によつて示す。

#### 例1

めつき浴は、約9グラム/リットルの硫酸銅(II)、約2ミリリットル/リットルのホルムアルデヒド、約36グラム/リットルのエチレンジアミン四酢酸、約9ミリグラム/リットルのシアン化ナトリウム、約1.2PPBのレチン210、および約0.05グラム/リットルの“ガファク”を含むのが望ましい。浴は約11.2のpHを有する。浴は、約73℃の温度のめつき槽を介して供給される。めつき槽は、表面に薄い層の銅を有する基板を含む。めつき中の浴の酸素含有量は、約3PPMである。めつき速度は約0.2ミル/時間である。基板の小腐等級は1である(小腐等級は2.54cm平方当りの小腐数で、1が最上級、5が最下級である)。

同様な結果が、被覆銅の無電解めつきを触媒する誘電性の基板によつて得られる。

#### 〔発明の効果〕

本発明の無電解銅めつき浴は安定性にすぐれ、めつき速度が早く、めつき中に小腐の形成を、完全にではないが、かなり排除し、更に、浴の耐用期間が比較的長い(例えば、約1週間使用できる浴もある)。

出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンス・コーポレーション  
復代理人 弁理士 篠田 文雄

第1頁の続き

⑦發明者

ヴォヤ・マルコヴィツ  
チ

アメリカ合衆国ニューヨーク州エンドウエル、ジョール・  
ドライブ3611番地

ドライブ3611番地

⑦發明者

ラルフ・エリオット・  
パーソンズ

アメリカ合衆国ニューヨーク州エンディコット、ニューベ  
リ・ドライブ18番地

リ・ドライブ18番地